

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



105 030

0460  
522-07

PATENT  
2185-0531P

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Yuji YOSHIDA et al. Conf.:  
Appl. No.: 09/833,652 Group: Unassigned  
Filed: April 13, 2001 Examiner: UNASSIGNED  
For: POLYETHER COPOLYMER

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

May 24, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-114743	April 17, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By Raymond C. Stewart  
Raymond C. Stewart, #21,066

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

RCS/MWM/gml  
2185-0531P

Attachment



日本特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

Yuji YOSHIDA et al.  
09/833,652  
April 13, 2001  
2185-0531P  
Birch, Stewart, Kola &  
+ Birch LLP  
703/205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 4月17日

出願番号  
Application Number:

特願2000-114743

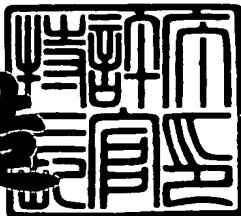
出願人  
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3028800

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P151451  
【提出日】 平成12年 4月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B44D 7/00  
C08G 65/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 吉田 祐司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 横田 明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 チェ ヒョンチョル

【特許出願人】

【識別番号】 000002093  
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社  
【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 久保山 隆  
【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 神野 直美  
【電話番号】 06-6220-3404

特2000-114743

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエーテル共重合体、その製造方法、多孔質有機膜形成用塗布液および多孔質有機膜の形成方法

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

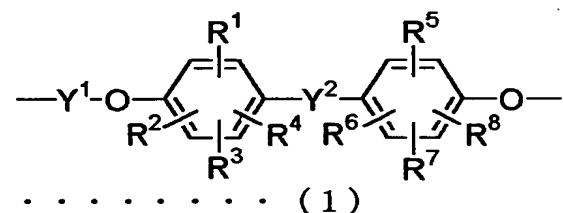
A) 芳香族ポリエーテルブロックと、B) 脂肪族ポリエーテルブロックとを有することを特徴とするポリエーテル共重合体。

## 【請求項2】

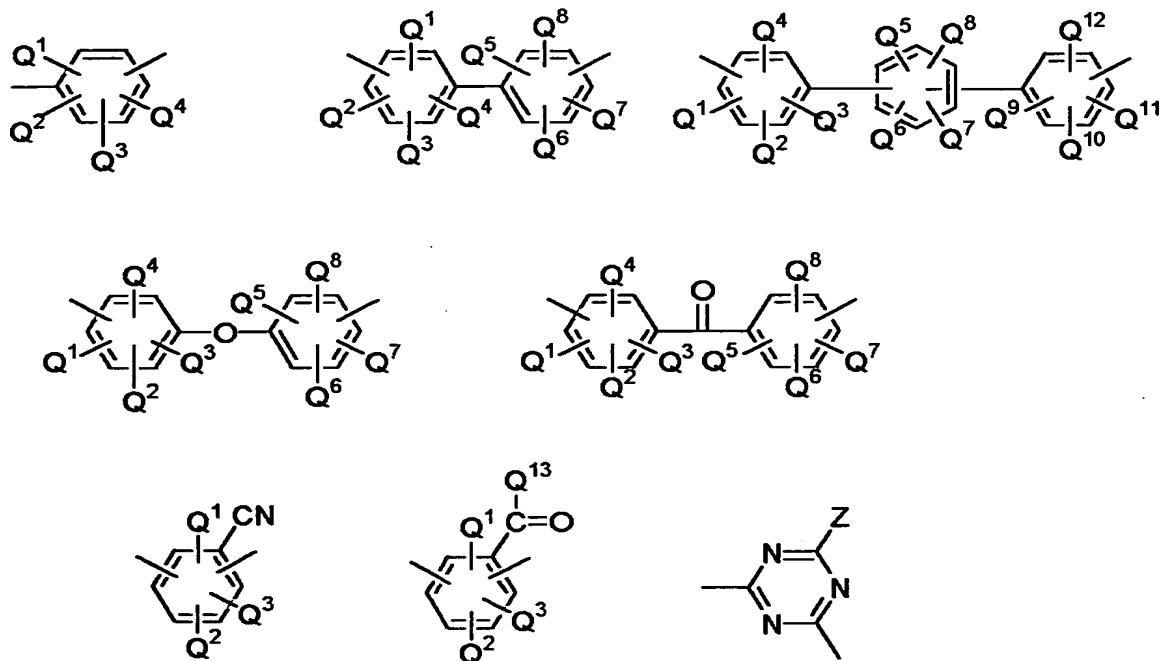
A) 芳香族ポリエーテルの側鎖に、B) 脂肪族ポリエーテルブロックを有することを特徴とするポリエーテル共重合体。

## 【請求項3】

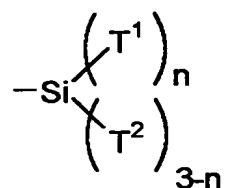
A) 芳香族ポリエーテルが下式(1)で示される構造単位を有することを特徴とする請求項1または2に記載のポリエーテル共重合体。



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、ヨウ素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、置換されていてもよいフェニル基、または以下の式(2)もしくは式(3)で表される官能基から選ばれる。Y<sup>1</sup>は、以下に示される官能基のいずれか1つまたは2つ以上の官能基から選ばれる。Y<sup>2</sup>は、単結合、炭素数1～20の炭化水素基、エーテル基、ケトン基、スルホン基のいずれか1つまたは2つ以上から選ばれる。また、分子鎖に含まれる少なくとも1単位構造の、各R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>またはQ<sup>1</sup>～Q<sup>13</sup>の少なくとも1つは、式(3)で表される官能基から選ばれる。



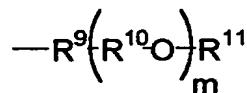
(式中、Q<sup>1</sup>～Q<sup>12</sup>は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、または以下の式(2)もしくは式(3)で表される官能基から選ばれる。Q<sup>13</sup>は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、または式(2)もしくは式(3)で示される官能基から選ばれる。Zは水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、-OZ<sup>1</sup>基、-NZ<sup>2</sup>Z<sup>3</sup>基から選ばれる。Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子、飽和もしくは不飽和炭化水素基、またはエーテル結合を含む基から選ばれる。)



..... (2)

(式中、T<sup>1</sup>は、炭素数2～10のアルケニル基から選ばれる。T<sup>2</sup>は、炭素数1～10のアルキル基、置換されていてもよいアリーレン基から選ばれる。nは、

1以上3以下の整数を示す。T<sup>1</sup>は、複数のときは互いに異なってもよく、T<sup>2</sup>も複数のときは互いに異なってもよい。)



· · · · (3)

(式中、R<sup>9</sup>は単結合または炭素数1～10の炭化水素基、R<sup>10</sup>は炭素数1～10の炭化水素基、R<sup>11</sup>は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、mは1以上の整数からそれぞれ選ばれる。))

#### 【請求項4】

R<sup>10</sup>が-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-、または-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-のいずれかであることを特徴とする請求項3記載のポリエーテル共重合体。

#### 【請求項5】

A) 芳香族ポリエーテルと、B) 脂肪族ポリエーテルブロックとのそれぞれの熱分解開始温度T<sub>a</sub>(℃)、T<sub>b</sub>(℃)の関係が、T<sub>a</sub>≥(T<sub>b</sub>+40)であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエーテル共重合体。

#### 【請求項6】

A) 芳香族ポリエーテルの部分の原料に対応するビスフェノール類、ジハロゲン化化合物、および、B) 脂肪族ポリエーテルブロックの部分の原料に対応する末端にOH基をもつ脂肪族ポリエーテルとを、アルカリ存在下に反応させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエーテル共重合体の製造方法。

#### 【請求項7】

ジハロゲン化化合物と末端にOH基をもつ脂肪族ポリエーテルとをアルカリ存在下に予備反応を行った後、ビスフェノール類およびジハロゲン化化合物を加え、引き続きアルカリ存在下に反応させることを特徴とする請求項6記載のポリエーテル共重合体の製造方法。

#### 【請求項8】

A) の部分に対応する芳香族ポリエーテル類をメタル化し、続いてB) の部分に対応する脂肪族ポリエーテル類のハロゲン化物を用いて置換反応させる工程を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエーテル共重合体の製造方法。

## 【請求項9】

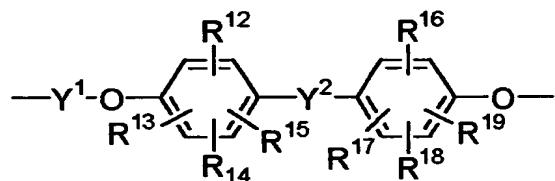
a) 請求項1～5のいずれかに記載のポリエーテル共重合体、およびb) 有機溶媒を含有することを特徴とする多孔質有機膜形成用塗布液。

## 【請求項10】

請求項9記載のa) およびb) に加えてさらに、c) 热硬化性官能基を有する樹脂を含有することを特徴とする多孔質有機膜形成用塗布液。

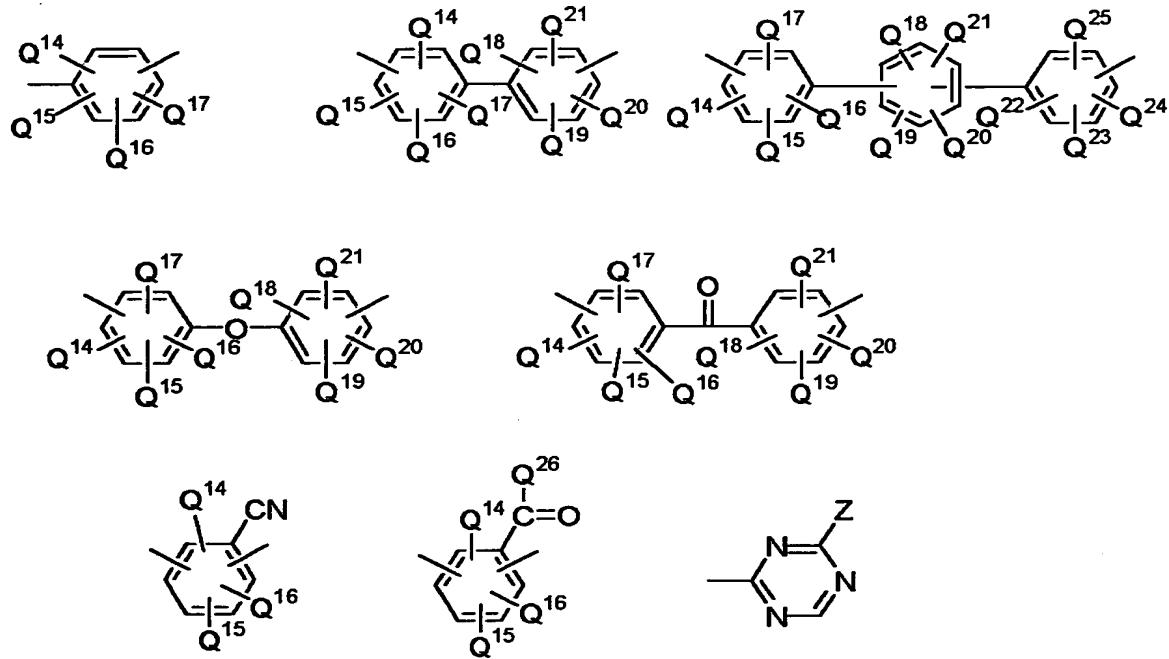
## 【請求項11】

c) 热硬化性官能基を有する樹脂が(4)式で示される単位構造を有することを特徴とする請求項10記載の多孔質有機膜形成用塗布液。



· · · · (4)

(式中、R<sup>12</sup>～R<sup>19</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、ヨウ素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、置換されていてもよいフェニル基、または上記式(2)で表される官能基から選ばれる。Y<sup>1</sup>は、以下に示される官能基のいずれか1つまたは2つ以上の官能基から選ばれる。Y<sup>2</sup>は、単結合、炭素数1～20の炭化水素基、エーテル基、ケトン基、スルホン基のいずれか1つまたは2つ以上から選ばれる。また、分子鎖に含まれる少なくとも1単位構造の、各R<sup>12</sup>～R<sup>19</sup>またはQ<sup>1</sup>～Q<sup>13</sup>の少なくとも1つは、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、または、上記式(2)で表される官能基から選ばれる。



(式中、 $Q^{14} \sim Q^{25}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、または上記式(2)で表される官能基から選ばれる。 $Q^{26}$ は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、上記式(2)で示される官能基から選ばれる。 $Z$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ は、それぞれ請求項3記載の定義と同じである。))

#### 【請求項12】

c) 熱硬化性官能基を有する樹脂の熱硬化反応開始温度 $T_c$ がB) 脂肪族ポリエーテルブロックの熱分解開始温度 $T_b$ 未満である請求項10または11に記載の多孔質有機膜形成用塗布液。

#### 【請求項13】

b) 有機溶媒が分子内に芳香族環を有し、沸点が250℃以下の溶媒を含有する請求項9～12のいずれかに記載の多孔質有機膜形成用塗布液。

#### 【請求項14】

b) 有機溶媒がアニソール、フェネトール、ジメトキシベンゼンから選ばれる少なくとも1種を含有する請求項9～13のいずれかに記載の多孔質有機膜形成

用塗布液。

#### 【請求項15】

請求項9～14のいずれかに記載の多孔質有機膜形成用塗布液を基板にコーティングした後、続いて脂肪族ポリエーテルブロックの熱分解開始温度T<sub>b</sub>以上芳香族ポリエーテルの熱分解開始温度T<sub>a</sub>未満の温度で熱処理を行うことにより、空隙を発生させることを特徴とする多孔質有機膜の形成方法。

#### 【請求項16】

請求項10～14のいずれかに記載の多孔質有機膜形成用塗布液を基板にコーティングした後、熱硬化性官能基を有する樹脂の熱硬化反応開始温度T<sub>c</sub>以上脂肪族ポリエーテルブロックの熱分解開始温度T<sub>b</sub>未満の温度で熱硬化させ、続いて脂肪族ポリエーテルブロックの熱分解開始温度T<sub>b</sub>以上芳香族ポリエーテルの熱分解開始温度T<sub>a</sub>未満の温度で熱処理を行うことにより、空隙を発生させることを特徴とする多孔質有機膜の形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエーテル共重合体とその製造方法、並びに電子部品に使用する絶縁膜として好適な多孔質有機膜を形成する塗布液および多孔質有機膜の形成方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

L S I の高速化は、それを構成するトランジスタの微細化によって達成される。近年、この微細化により配線間隔が縮小し、伝達信号の遅延（配線遅延）や隣接配線間のクロストークが顕著となっており、これらがL S I 自体の高性能化を妨げる重大な問題となっている。この問題を解決する方法として、配線間を埋める絶縁膜の比誘電率を低下させることが検討されている。

##### 【0003】

比誘電率は、一般にClausius-Mosottiの式で示されるように、材料自体の密度および電子分極性に比例する。従って、材料を多孔質化すれば、

密度を低減化することにより比誘電率を低下させることができる。例えば、特開平8-162450号公報、特開平10-70121号公報には、シリカ微粒子をアルコキシランまたはその部分加水分解縮合物に混合し、収縮率を制御することで多孔質シリカ膜を得る方法が開示されている。しかしながら、シリカ膜自体の吸水性が著しい上に、多孔質化することによって表面積が増加するので、シリカ膜の吸水性と誘電率が上昇しやすい。この対策として、シリカ膜の表面疎水処理などが必要となり、スループットが低下する。

#### 【0004】

シリカに比べ低吸水性であり、また一般に比誘電率も低い有機樹脂を多孔質化したものを、電子部品用絶縁材料として検討した例が、特許公報第2531906号に開示されている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電子部品に使用される絶縁材料として低誘電率化が可能な多孔質有機膜を形成する塗布液、および多孔質有機膜の形成方法、並びに該塗布液に用いられるポリエーテル共重合体とその製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、電子部品に使用可能な多孔質膜を形成できる塗布液および該多孔質有機膜の形成方法に関し、銳意検討を行った結果、比較的低温で熱分解を起こす部分を分子鎖中に有する高分子および有機溶媒を含有する塗布液が、該課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、該塗布液は、簡便に基材にコーティングすることが可能であり、特定の熱処理を行うことにより、熱分解性の部分が分解して微細な空隙を均一に生じさせることが可能である。

#### 【0007】

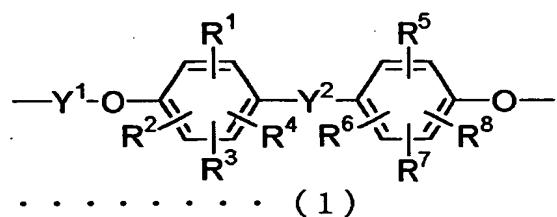
すなわち、本発明は、以下に示すものである。

[1] A) 芳香族ポリエーテルブロックと、B) 脂肪族ポリエーテルブロックとを有するポリエーテル共重合体。

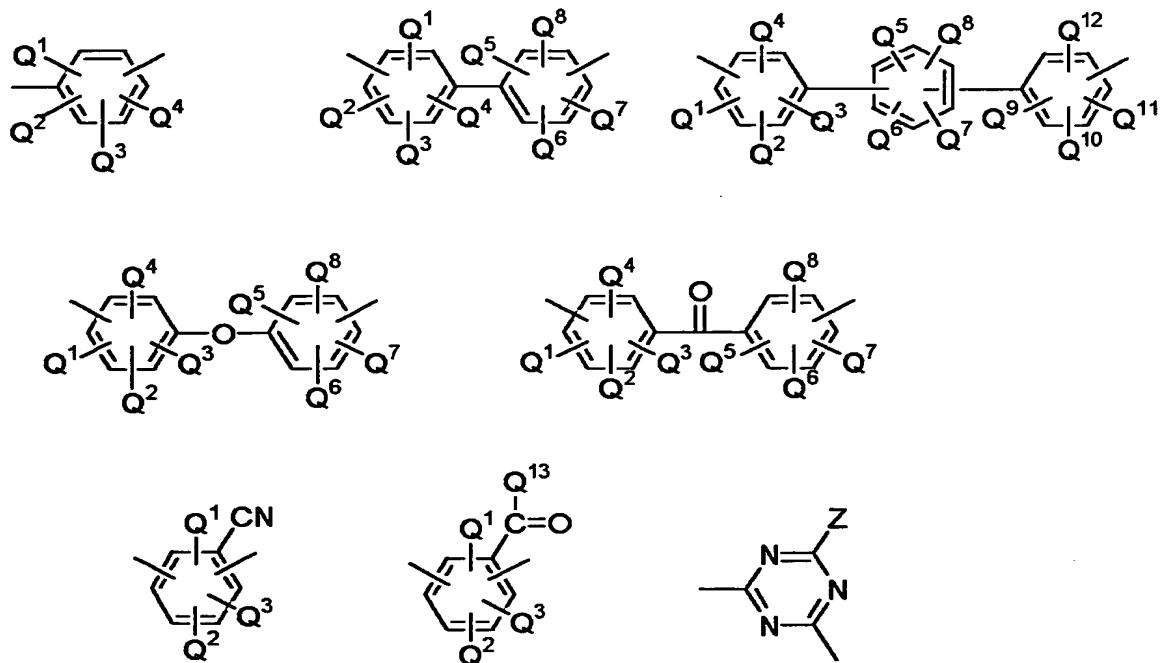
[2] A) 芳香族ポリエーテルの側鎖に、B) 脂肪族ポリエーテルブロックを有するポリエーテル共重合体。

## 【0008】

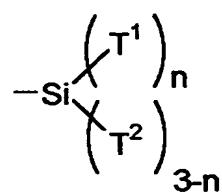
[3] A) 芳香族ポリエーテルが下式(1)で示される構造単位を有する[1]または[2]に記載のポリエーテル共重合体。



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、ヨウ素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、置換されていてもよいフェニル基、または以下の式(2)もしくは式(3)で表される官能基から選ばれる。Y<sup>1</sup>は、以下に示される官能基のいずれか1つまたは2つ以上の官能基から選ばれる。Y<sup>2</sup>は、単結合、炭素数1～20の炭化水素基、エーテル基、ケトン基、スルホン基のいずれか1つまたは2つ以上から選ばれる。また、分子鎖に含まれる少なくとも1単位構造の、各R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>またはQ<sup>1</sup>～Q<sup>13</sup>の少なくとも1つは、式(3)で表される官能基から選ばれる。



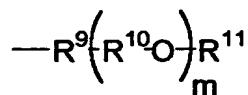
(式中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、または以下の式(2)もしくは式(3)で示される官能基から選ばれる。 $Q^{13}$ は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、または式(2)もしくは式(3)で示される官能基から選ばれる。Zは、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $-OZ^1$ 基、 $-NZ^2Z^3$ 基から選ばれる。 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ は、それぞれ独立に水素原子、飽和もしくは不飽和炭化水素基、またはエーテル結合を含む基から選ばれる。)



· · · · (2)

(式中、 $T^1$ は、炭素数2～10のアルケニル基から選ばれる。 $T^2$ は、炭素数1～10のアルキル基、置換されていてもよいアリーレン基から選ばれる。 $n$ は1

以上3以下の整数を示す。T<sup>1</sup>は、複数のときは互いに異なってもよく、T<sup>2</sup>も複数のときは互いに異なってもよい。)



· · · · (3)

(式中、R<sup>9</sup>は単結合または炭素数1～10の炭化水素基、R<sup>10</sup>は炭素数1～10の炭化水素基、R<sup>11</sup>は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、mは1以上の整数からそれぞれ選ばれる。))

#### 【0009】

[4] R<sup>10</sup>が-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-、または-CH(C<sub>H</sub><sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-のいずれかである[3]記載のポリエーテル共重合体。

[5] A) 芳香族ポリエーテルと、B) 脂肪族ポリエーテルブロックとのそれぞれの熱分解開始温度T<sub>a</sub>(℃)、T<sub>b</sub>(℃)の関係が、T<sub>a</sub>≥(T<sub>b</sub>+40)である[1]～[4]のいずれかに記載のポリエーテル共重合体。

#### 【0010】

[6] A) 芳香族ポリエーテルの部分の原料に対応するビスフェノール類、ジハロゲン化化合物、および、B) 脂肪族ポリエーテルブロックの部分の原料に対応する末端にOH基をもつ脂肪族ポリエーテルとを、アルカリ存在下に反応させる[1]～[5]のいずれかに記載のポリエーテル共重合体の製造方法。

[7] ジハロゲン化化合物と末端にOH基をもつ脂肪族ポリエーテルとをアルカリ存在下に予備反応を行った後、ビスフェノール類およびジハロゲン化化合物を加え、引き続きアルカリ存在下に反応させる[6]記載のポリエーテル共重合体の製造方法。

#### 【0011】

[8] A) の部分に対応する芳香族ポリエーテル類をメタル化し、続いてB) の部分に対応する脂肪族ポリエーテル類のハロゲン化物を用いて置換反応させる工程を含む[1]～[5]のいずれかに記載のポリエーテル共重合体の製造方法。

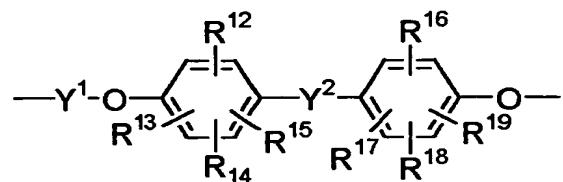
[9] a) 前記[1]～[5]のいずれかに記載のポリエーテル共重合体、およ

びb) 有機溶媒を含有する多孔質有機膜形成用塗布液。

[10] 前記[9]記載のa)およびb)に加えてさらに、c)熱硬化性官能基を有する樹脂を含有する多孔質有機膜形成用塗布液。

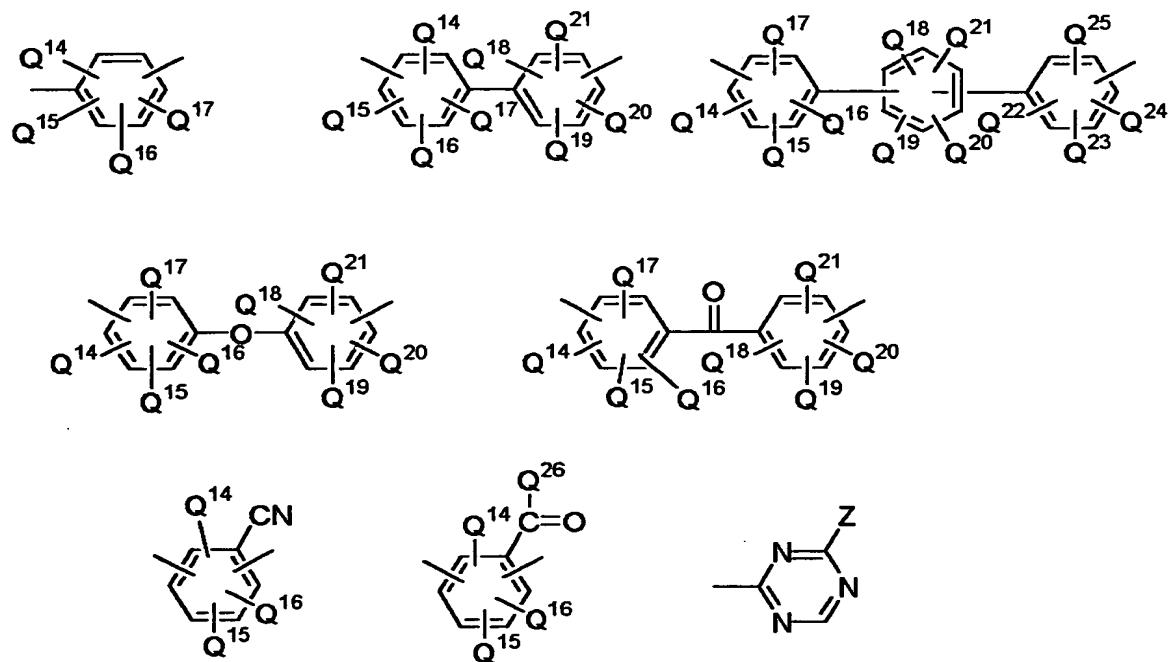
【0012】

[11] c) 热硬化性官能基を有する樹脂が(4)式で示される単位構造を有する[10]記載の多孔質有機膜形成用塗布液。



· · · · (4)

(式中、R<sup>12</sup>～R<sup>19</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、ヨウ素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、置換されていてもよいフェニル基、または上記式(2)で表される官能基から選ばれる。Y<sup>1</sup>は、以下に示される官能基のいずれか1つまたは2つ以上の官能基から選ばれる。Y<sup>2</sup>は、単結合、炭素数1～20の炭化水素基、エーテル基、ケトン基、スルホン基のいずれか1つまたは2つ以上から選ばれる。また、分子鎖に含まれる少なくとも1単位構造の、各R<sup>12</sup>～R<sup>19</sup>またはQ<sup>1</sup>～Q<sup>13</sup>の少なくとも1つは炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、または、上記式(2)で表される官能基から選ばれる。



(式中、 $Q^{14} \sim Q^{25}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、または上記式(2)で示される官能基から選ばれる。 $Q^{26}$ は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、上記式(2)で示される官能基から選ばれる。 $Z$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ は、それぞれ〔3〕記載の定義と同じである。))

## 【0013】

[12] c) 热硬化性官能基を有する樹脂の热硬化反応開始温度 $T_c$ が $T_b$ 未満である〔10〕または〔11〕に記載の多孔質有機膜形成用塗布液。

[13] b) 有機溶媒が分子内に芳香族環を有し、沸点が250℃以下の溶媒を含有する〔9〕～〔12〕のいずれかに記載の多孔質有機膜形成用塗布液。

[14] b) 有機溶媒がアニソール、フェネトール、ジメトキシベンゼンから選ばれる少なくとも1種を含有する〔9〕～〔13〕のいずれかに記載の多孔質有機膜形成用塗布液。

## 【0014】

[15] 前記〔9〕～〔14〕のいずれかに記載の多孔質有機膜形成用塗布液を

基板にコーティングした後、続いて脂肪族ポリエーテルブロックの熱分解開始温度T<sub>b</sub>以上芳香族ポリエーテルの熱分解開始温度T<sub>a</sub>未満の温度で熱処理を行うことにより、空隙を発生させる多孔質有機膜の形成方法。

[16] 前記[10]～[14]のいずれかに記載の多孔質有機膜形成用塗布液を基板にコーティングした後、熱硬化性官能基を有する樹脂の熱硬化反応開始温度T<sub>c</sub>以上脂肪族ポリエーテルブロックの熱分解開始温度T<sub>b</sub>未満の温度で熱硬化させ、続いて脂肪族ポリエーテルブロックの熱分解開始温度T<sub>b</sub>以上芳香族ポリエーテルの熱分解開始温度T<sub>a</sub>未満の温度で熱処理を行うことにより、空隙を発生させる多孔質有機膜の形成方法。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明を詳細に説明する。

[1]、[2]記載のA) 芳香族ポリエーテルは、芳香環がエーテル結合を介して結合した構造を分子鎖に有し、B) 脂肪族ポリエーテルブロックは、飽和炭化水素基がエーテル結合を介して結合した構造を分子鎖に有する。これらの分子鎖をブロック共重合、またはグラフト共重合したものと有機溶媒等との組成物とし、適当な条件での熱処理を行うことにより、微細な空隙を有する芳香族ポリエーテルの多孔質膜を得ることができる。

A) 部分とB) 部分との割合については、A) 部分100に対してB) 部分1～90の範囲（重量で）が好ましい。

芳香族ポリエーテルは、それ自体が低誘電率かつ絶縁性が良好であり、このような多孔質化によって更なる低誘電率化が達成できるため好ましい。

#### 【0016】

芳香族ポリエーテルとしては、酸化重合により得られる芳香族ポリエーテル、ジハロゲン化化合物とビスフェノール化合物の重縮合により得られる芳香族ポリエーテルなどが挙げられる。

#### 【0017】

特に、上記[3]に記載の、(1)式で示される単位構造を有する芳香族ポリエーテルは、有機溶媒に対する溶解性が高く、コーティング時の塗布性が良好で

あり、比誘電率が3.5以下であるために好ましい。このような構造の芳香族ポリエーテルは一般にジハロゲン化化合物とビスフェノール化合物の重締合によって得ることができる。

## 【0018】

[6]に記載のA)部分の原料に対応するビスフェノールとしては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェノールなどの公知のビスフェノールが挙げられる。また、共重合体の溶媒に対する溶解度の点から、芳香環や芳香環同士の結合部にシクロヘキシル基、t-ブチル基等の嵩高い置換基をもつものが好ましく、具体的には、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)シクロヘキシリデンなどが挙げられるが、本発明の範囲はこれらに限られるものではない。

## 【0019】

ジハロゲン化化合物としては、ジブロモベンゼン、ジヨードベンゼン、ジブロモビフェニル、ジヨードビフェニル、ジブロモターフェニル、ジヨードターフェニル、ジフルオロベンゾフェノン、ジフルオロアセトフェノン、ジフルオロベンゾニトリル、または塩化シアヌルの1置換誘導体等が挙げられる。また、塩化シアヌル、バーフルオロベンゼンなどの芳香族環に3個以上のハロゲン原子が置換された化合物も同様に用いることができる。

## 【0020】

末端にOH基をもつ脂肪族ポリエーテルとしては、両末端がOHであるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの他に、片末端がエーテル、片末端がOHであるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。片末端がOHであるタイプのものでは、得られる共重合体は芳香族ポリエーテルの末端に脂肪族ポリエーテルが重合したタイプのものとなる。

## 【0021】

[8]に記載の芳香族ポリエーテル類のメタル化およびそれに続く置換反応の工程は、公知の方法によって行うことができる。すなわち、ポリエーテル樹脂内の芳香族環に結合している水素原子をメタルと置換反応させ、続いて脂肪族ポリエーテル類のハロゲン化物を用いて置換反応を行う方法である。メタル化反応で

用いられる溶媒としては特に限定はされないが、ポリエーテル樹脂の溶解性、反応性等からジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類が好適に用いられる。

#### 【0022】

メタル化反応で用いられる反応剤は、特に限定されるものではないが、例えば、金属リチウム、金属ナトリウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等を挙げることができ、またフェニルリチウム、ナフタレンナトリウムやアルキルナトリウムも用いることができる。これらは有機溶媒へ溶解した溶液の形でも使用することができる。作業性および入手しやすさ等の面からn-ブチルリチウムが好適に用いられる。

#### 【0023】

脂肪族ポリエーテル類のハロゲン化物はフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物の形で用いることができる。これらのハロゲン化物は例えば、通常のOH末端の脂肪族ポリエーテル類をハロゲン化チオニルを用いる公知の方法や四ハロゲン化炭素とトリフェニルホスフィン等の触媒を用いる公知の方法などにより、得ることができる。

#### 【0024】

B) 脂肪族ポリエーテルブロックとしては、ポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖などが挙げられるが、これらに限られるものではない。

脂肪族ポリエーテル類の種類は特に限定されるものではないが、入手のしやすさからポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールのハロゲン化物が好適に用いられる。

#### 【0025】

脂肪族ポリエーテル類の分子量は特に限定されるものではないが、目的とする空隙の孔径にあわせて、選ぶことができる。分子量が大きいものを用いれば空隙の孔径も大きくなり、分子量が小さいものを用いれば空隙の孔径も小さくなる。

#### 【0026】

本発明のポリエーテル共重合体を用いて多孔質有機膜形成用塗布液を構成するにあたり、b) 有機溶媒を必須成分として含有する。このような有機溶媒は、1

種または2種以上を混合して用いることができる。有機溶媒を具体的に例示すると、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；アニソール、フェネトール、ベラトロール、フェニルプロピルエーテル、ジメトキシベンゼン等のフェノールエーテル類；フェノール、クレゾール類等のフェノール類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-エトキシメタノール、3-メトキシプロパノール等のアルコール類；アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、3-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル等のエステル類；ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。

該有機溶媒として、分子内に芳香族環を有し、沸点が250℃以下の溶媒を含有するものが好ましい。中でも麻醉性が低く、工業的にも入手しやすいアニソール、フェネトール、ジメトキシベンゼンから選ばれた少なくとも1種を用いることが好適である。

#### 【0027】

多孔質有機膜形成用塗布液を構成するにあたり、有機溶媒に加え、さらに熱硬化性官能基を有する樹脂を含有することにより、熱処理時に架橋反応を起こし、生じた空隙の形状を保持させることができるために好ましい。

#### 【0028】

熱硬化性官能基を有する樹脂は、特に限定されるものではないが、具体的に例示すれば、各種のエポキシ基をもつ樹脂類、各種のシアネット基をもつ樹脂類、アリル基、ビニル基、プロパルギル基等各種の不飽和炭化水素熱硬化性官能基をもつ樹脂類が挙げられる。特に、該共重合体との相溶性の高さの面から、該共重合体の芳香族ポリエーテル部分と類似の骨格を持つポリエーテルを熱硬化性官能基変成したものを好適に用いることができる。

該熱硬化性官能基を有する樹脂として、具体的には、前記(4)式で示される単位構造を有するものが挙げられる。

#### 【0029】

本発明の塗布液は、a) およびb)、またはa)～c) の必須成分に加え、その他の添加剤を配合することも可能である。例示すれば、シランカップリング剤やチタンカップリング剤などのカップリング剤、界面活性剤、製泡剤等を添加することができる。また、熱硬化性官能基の硬化温度を低下させることを目的とし、有機酸化物等の硬化触媒を添加することも可能である。

#### 【0030】

本発明の多孔質有機膜の形成方法は、本発明の多孔質有機膜形成用塗布液を基板にコーティングした後、T<sub>b</sub>以上T<sub>a</sub>未満の温度で熱処理を行うことにより、空隙を発生させ、多孔質有機膜を形成することを特徴とする。特に、熱硬化性官能基を有する樹脂を含有する多孔質有機膜形成用塗布液を用いる場合、その熱硬化性官能基の硬化開始温度T<sub>c</sub>以上T<sub>b</sub>未満の温度で熱硬化し、架橋反応を行った後、上記の熱処理を行うことにより、より好ましい結果を得ることができる。

該共重合体からなる膜に熱処理を施し、B) の分子鎖を分解させることによって、多孔質膜を得る場合、A) の分子鎖とB) の分子鎖のそれぞれの熱分解開始温度T<sub>a</sub>とT<sub>b</sub>の差は40℃以上であることが望ましい。両者の差が40℃未満であると熱処理を施す際に、膜破壊を生じる危険性がある場合がある。

#### 【0031】

多孔質有機膜形成用塗布液を基板にコーティングする方法としては、スピンドルコーティング、ローラーコーティング、ティップコーティングなどの方法が挙げられるがこれらの方法に限られるものではない。

#### 【0032】

以上のことにより得られる多孔質有機膜の空隙の大きさは、0.1μm以下の口径であることが好ましい。加熱の方法は、特に限定されないが、ホットプレート加熱法、ファーネス炉を使用した方法、RTP等によるキセノンランプを使用した光照射加熱法などを使用することができる。

#### 【0033】

##### 【実施例】

本発明をさらに詳細に説明するために実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 実施例1

〔ポリエーテル-ポリエチレングリコールブロック共重合体の合成〕

予備反応

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン10.9g、ユニオックス(M-400)10.0g、炭酸カリウム20.7g、DMF150gを4つ口フラスコに仕込み、100℃で計10hr攪拌を行った。なお、ユニオックス(日本油脂製)は片末端がメチルエーテルである平均分子量400のポリエチレングリコールである。転化率はLC面百値で41.6%であった。

樹脂合成

4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン10.9g、炭酸カリウム20.7g、DMF150gを4つ口フラスコに仕込み、上記、予備反応マスを加えた後100℃/6hr攪拌を行った。メタノール1000g/酢酸40gに反応マスをチャージし、ろ過、メタノール洗浄、水洗×3回を行った。W/C62.7g、D/C38.8gであった。プロトンNMRの測定の結果、ポリエチレングリコールの含有量は重量比0.9%であることが確認された。

## 【0034】

## 参考例1

〔ウルマン反応によるポリエーテルの合成〕

500mLの四つ口フラスコに1, 1-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル)シクロヘキシリデン21.6g、苛性ソーダ4.0g、ベンゾフェノン70.0gおよびトルエン50.0gを仕込み、還流脱水を行った。脱水が完了した後、ジブロモビフェニル15.6gを添加した。更に塩化第1銅0.05gをピリジン5gに溶解させた溶液を添加し、内温185℃で6時間反応させた。室温まで冷却させた後、メタノール600gに酢酸10gを混合した溶液に反応溶液を加え、生成物を析出させた。析出した結晶をろ過し、大量のメタノールで洗浄し、高分子量物を得た。この高分子量物を60℃/8時間減圧乾燥を行った。

## 【0035】

## 参考例2

参考例1で得られた高分子量物4.0gにテトラヒドロフラン100mLを加え、高分子量物を溶解させた。更に、n-ブチルリチウム(1.6M/n-ヘキサン溶液)を21.5mL加え、窒素気流下1時間攪拌し、その後アリルプロミドを4.0g加え、更に攪拌を約1時間続けた。反応終了後、メタノール650g、酢酸20gの混合溶媒中に反応溶液をチャージし高分子量物を析出させ、ろ過した後、メタノール洗浄および水洗を行った。60℃で8時間、減圧乾燥を行い、白色粉末状の生成物を得た。

## 【0036】

## 参考例3

片末端OHのポリエチレングリコール(ユニオックスー1000、日本油脂製)50.0g、四臭化炭素9.6g、塩化メチレン75gを仕込み、室温で30分攪拌した。これに、トリフェニルホスフィン19.7gを仕込み30hr攪拌した後、溶媒を留去した。ジエチルエーテルを加え、晶析を行い臭素末端ポリエチレングリコールを得た。

## 【0037】

## 実施例2

## 〔ポリエーテル-ポリエチレングリコールグラフト共重合体の合成〕

上記参考例1で得られた高分子量物4.0gにテトラヒドロフラン100mLを加え、高分子量物を溶解させた。更に、n-ブチルリチウム(1.6M/n-ヘキサン溶液)を32.6mL加え、窒素気流下2.5時間攪拌した。その後参考例3で得られた臭素末端ポリエチレングリコール4.0gをテトラヒドロフランに分散させたものを加え、攪拌を6時間続けた。更に、アリルプロミドを4.0g加え、更に攪拌を2時間続けた。反応終了後、メタノール1000g、酢酸20gの混合溶媒中に反応溶液をチャージし高分子量物を析出させ、ろ過した後、メタノール洗浄および水洗を行った。60℃で8時間、減圧乾燥を行い、白色粉末状の生成物を得た。

## 【0038】

## 実施例3

## 〔多孔質膜の作成〕

参考例2で得られた高分子量物1.5g、実施例2で得られた高分子量物1.5gを17.0gのアニソールに溶解し、次いで、0.2μmフィルターでろ過して塗布液を調製した。

【0039】

得られた塗布液を4インチシリコンウェハーに回転数2000 rpmでスピンドルコートした後、150℃で1分間プリベークを行って、ほとんどのアニソールを除去した。次いで、窒素雰囲気で300℃／90分、350℃／30分熱処理を行った。

【0040】

得られた多孔質膜は、シリコンウェハーごとカッティングを行い断面をパラジウムで蒸着し（蒸着されたパラジウム膜厚1nm）、SEM（日立製S-4700型）で観察し、膜厚および多孔質化によって得られた空隙の孔径を測定した。膜厚は約3700Å、空隙の孔径は100～200Å以下であった。

【0041】

【発明の効果】

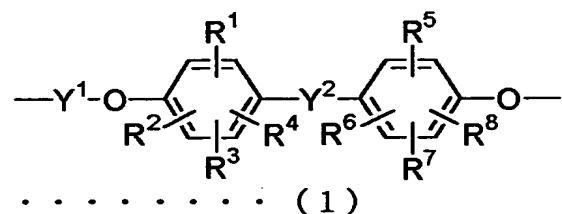
本発明のポリエーテル共重合体を含有する塗布液を用いることにより、電子部品に使用される絶縁材料として、低誘電率化が可能な多孔質有機膜を形成することができ、工業的価値が大きい。

【書類名】 要約書

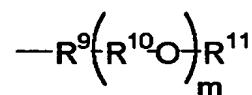
## 【要約】

【課題】 電子部品に使用される絶縁材料として低誘電率化が可能な多孔質有機膜を形成する塗布液、および多孔質有機膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 [1] 芳香族ポリエーテルブロックと、脂肪族ポリエーテルブロックとを有するポリエーテル共重合体であり、該芳香族ポリエーテルブロックが下式(1)で示される構造単位を有するポリエーテル共重合体と、有機溶剤とを含有する多孔質有機膜形成用塗布液。



(R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基等。Y<sup>1</sup>は、フェニレン基等。Y<sup>2</sup>は、単結合、炭素数1～20の炭化水素基等。分子鎖に含まれる少なくとも1単位構造の、各R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>またはQ<sup>1</sup>～Q<sup>13</sup>の少なくとも1つは、下式で表される官能基から選ばれる。



(R<sup>9</sup>は、単結合、炭素数1～10の炭化水素基等、R<sup>10</sup>は炭素数1～10の炭化水素基、R<sup>11</sup>は水素原子、炭素数1～10の炭化水素基等。mは、1以上の整数。))

[2] 前記[1]に記載の多孔質有機膜形成用塗布液を基板にコーティングした後、続いてT<sub>b</sub>以上T<sub>a</sub>未満の温度で熱処理を行うことにより、空隙を発生させる多孔質有機膜の形成方法（芳香族ポリエーテルと、脂肪族ポリエーテルブロックとのそれぞれの熱分解開始温度をT<sub>a</sub>（℃）、T<sub>b</sub>（℃）とする）。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社